

## 明 細 書

## 接着用ゴム組成物

## 技術分野

本発明は、接着用ゴム組成物に関し、更に詳しくは、粒径を規定した金属アセチルアセトナートを所定量配合することによって破断特性を改良した接着用ゴム組成物に関する。

## 背景技術

タイヤのスチールコートゴム等、ゴムと金属との接着を目的に有機コバルト酸塩を添加することが一般的に行なわれている。有機コバルト酸塩の種類は種々あるが、これをコバルトアセチルアセトナートとすることで酸化劣化の防止、接着性の向上を図ることが行なわれている（例えば特開昭54-47778号公報、特開平5-65370号公報など参照）。一方、このような金属との接着を目的としたゴムは、例えばタイヤのベルトコートなど複合材として用いられることが多く、物理的な強度や破断特性が重要となる。しかしながら、コバルトアセチルアセトナートはゴムに不溶性の物質で、分散性がよくないために物性のバラツキや、特に破断強度の低下といった問題をしばしば引き起こしている。

## 発明の開示

従って、本発明の目的は、コバルトアセチルアセトナートなどの金属アセチルアセトナートを含む接着用ゴム組成物の破断特性を改良することにある。

本発明に従えば、ゴム成分100重量部及び平均粒径が50  $\mu$ m

以下の金属アセチルアセトナート 0.1 ~ 3 重量部含んでなる接着用ゴム組成物が提供される。

また、本発明によれば、ゴム成分 100 重量部及び平均粒径が 50  $\mu\text{m}$  以下の金属アセチルアセトナートを、その混合時における最高到達温度 140  $^{\circ}\text{C}$  以下の温度で混合して得られる接着用ゴム組成物が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

本明細書及び請求の範囲の記載において、単数形は、前後の記載からそれが単数であることが明確でない限り、複数形を含むものとする。

本発明では、接着用ゴム組成物に配合使用される金属アセチルアセトナートの粒子径を一定以下とし、好ましくは更にその混合温度を一定温度以下に規定することによって、接着用ゴム組成物の破断特性が特段に改良されることを見出した。

本発明の接着用ゴム組成物に使用される金属アセチルアセトナートとしては、例えばコバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、ニッケル (II) アセチルアセトナート、ジルコニウム (IV) アセチルアセトナート、亜鉛 (II) アセチルアセトナート、銅 (II) アセチルアセトナート、鉄 (II) アセチルアセトナート、鉄 (III) アセチルアセトナート、クロム (III) アセチルアセトナート、マンガン (II) アセチルアセトナート及びモリブデン (II) アセチルアセトナートなどが挙げられる。これらのうち、コバルト (II) アセチルアセトナートおよび／またはコバルト (III) アセチルアセトナートの使用が特に好ましい。

本発明の接着用ゴム組成物においては、平均粒径が 50  $\mu\text{m}$  以下

、好ましくは10～20  $\mu\text{m}$ の金属アセチルアセトナートを、ゴム成分100重量部に対して、0.1～3重量部、好ましくは0.5～2重量部配合することによって、接着性を良好に維持しつつ破断特性を改良することができる。前記金属アセチルアセトナートの粒径が50  $\mu\text{m}$ を超えると、得られるゴム組成物の接着性及び破断強度が低下するので好ましくない。また、その配合量が0.1重量部未満では所期の効果が発揮されず、逆に3重量部を超えると破断強度が低下するので好ましくない。

更に、本発明の接着用ゴム組成物では、前記所定粒径、所定配合量の金属アセチルアセトナートをゴム組成物に配合する際の混合時における最高到達温度を140℃以下、好ましくは90～120℃の温度範囲にコントロールすることが一層好ましい。この温度範囲で混合することによって、金属アセチルアセトナートのゴム中への分散が良好となり、破断強度の低下を一層抑えることができる。

本発明の接着用ゴム組成物に使用するゴム成分としては、タイヤ用ゴムとして使用できる任意のゴム、例えばジエン系ゴムを単独で、又はこれらの任意の混合物を使用することができる。具体例としては、例えば各種天然ゴム（NR）や合成ジエン系ゴムである各種のブタジエンゴム（BR）、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム、スチレンーイソプレン共重合体ゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム等が挙げられる。これらのうち、天然ゴムを多く用いたブレンドが接着性及びゴム強度の点から望ましい。

本発明の接着用ゴム組成物に一般に使用される硫黄は、ゴム成分100重量部に対し、好ましくは3～10重量部、より好ましくは

5～8重量部の量で配合される。この配合量が少ないと接着性が悪くなるおそれがあり、逆に多過ぎると得られるゴム組成物の物性が低下し、老化後の接着性も劣るようになるおそれがある。

本発明の接着用ゴム組成物には、更に、その他の加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、カーボンブラックやシリカ等の補強性充填剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用その他一般に配合される各種配合剤、添加剤を配合することができ、これら配合剤および添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができる。これらのうち、カーボンブラックはN234級やN330級のものを45～65phr（ゴム100重量部中の重量部数）使用するのが望ましく、亜鉛華を3～11phr、ステアリン酸1phr以下、加硫促進剤1phr以下配合するのが特に好ましい。

#### 実施例

以下、実施例、比較例及び標準例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

#### 標準例1、実施例1～2及び比較例1

ASTM D1871に準拠し、以下の表Iに示す各配合成分を混合温度120℃で混練した未加硫ゴム組成物に、3+9+15（0.17）構造（注：これはそれぞれが径0.17mmの素線3本、9本及び15本から構成される3層撚り構造であることを意味する）のブラスメッキしたスチールコードを埋設長さが25mmとなるように埋設し、次にこれを148℃で45分間加硫して試料を得た。この試料に、更に130℃、湿度95%の条件下で、72時間湿熱劣化を施した後、コードを引抜き、ゴム被覆率（%）を測定し

た。

結果を表 I に示す。この数値が大きい方がゴムの被覆率が高く、耐湿熱劣化性が良好である。

表 I

配合 (重量部)	比較例 1	実施例 1	実施例 2	標準例 1
天然ゴム <sup>1)</sup>	100	100	100	100
カーボンブラック <sup>2)</sup>	58	58	58	58
酸化亜鉛 <sup>3)</sup>	9	9	9	9
老化防止剤 <sup>4)</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸 <sup>5)</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄 <sup>6)</sup>	7	7	7	7
加硫促進剤 <sup>7)</sup>	0.7	0.7	0.7	0.7
ナフテン酸コバルト <sup>8)</sup>	1.6	-	-	-
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径 10 $\mu\text{m}$ ) <sup>9)</sup>	-	1	-	-
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径 50 $\mu\text{m}$ ) <sup>9)</sup>	-	-	1	-
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径 200 $\mu\text{m}$ ) <sup>9)</sup>	-	-	-	1
評価物性				
ゴム被覆率 (湿熱劣化) (%)	65	100	100	100

(註)

- 1) : RSS # 3  
 2) : N326、シースト300 (東海カーボン製)  
 3) : 亜鉛華、銀嶺R (東邦亜鉛製)  
 4) : SUNTFL EX 6PPD (FL EX SYS 製)  
 5) : ビーズステアリン酸 (日本油脂製)  
 6) : クリテックスHSOT20 (アクリノール製)  
 7) : ノクセラーDZ-G (大内新興化学工業製)  
 8) : ナフテン酸コバルト10% (日鉱マテリアルズ製)  
 9) : 日本化学産業製コバルト(III)アセチルアセトナート (各粒径のコバルト(III)アセトナートは市販のコバルト(III)アセチルアセトナート製品を粉碎し、ふるいにかけてそれぞれ平均粒径のものを得て使用)

実施例 1 ～ 3、比較例 2 及び標準例 1 ～ 2

以下の表 II に示す各配合成分を各所定の混合温度で混練してゴム組成物を得、次にこれを 148℃で45分間プレス加硫して、厚さ 2mm のゴムシートに成形し、このシートから JIS 3 号ダンベル形状の試験片を打抜き、JIS K 6251 に準拠して破断強度を測定した。

結果は、表 II に、各混合温度における比較例 2 の値を 100 として指数で示した。この数値が大きい程、破断強度の低下が抑制されており、良好と言える。

表 II

配合 (重量部)	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	標準例 1	標準例 2
天然ゴム <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック <sup>2)</sup>	58	58	58	58	58	58
酸化亜鉛 <sup>3)</sup>	9	9	9	9	9	9
老化防止剤 <sup>4)</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸 <sup>5)</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄 <sup>6)</sup>	7	7	7	7	7	7
加硫促進剤 <sup>7)</sup>	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
コパル(III)アセチルアセトナート(粒径10 $\mu$ m) <sup>8)</sup>	-	1	-	-	-	-
コパル(III)アセチルアセトナート(粒径20 $\mu$ m) <sup>8)</sup>	-	-	-	1	-	-
コパル(III)アセチルアセトナート(粒径50 $\mu$ m) <sup>8)</sup>	-	-	1	-	-	-
コパル(III)アセチルアセトナート(粒径100 $\mu$ m) <sup>8)</sup>	-	-	-	-	-	1
コパル(III)アセチルアセトナート(粒径200 $\mu$ m) <sup>8)</sup>	-	-	-	-	1	-
評価物性						
破断強度(混合温度100℃)(指数)	100	96.4	95.3	101.2	79.1	86.2
破断強度(混合温度120℃)(指数)	100	100.8	97.6	99.6	82.2	87.0
破断強度(混合温度140℃)(指数)	100	98.3	96.6	97.5	81.0	89.5
破断強度(混合温度160℃)(指数)	100	95.1	92.4	93.3	83.6	88.4
破断強度(混合温度180℃)(指数)	100	93.2	89.1	90.5	80.0	85.5

(註)

- 1) : RSS # 3  
 2) : N 3 2 6 シースト 3 0 0 (東海カーボン製)  
 3) : 亜鉛華、銀嶺 R (東邦亜鉛製)  
 4) : SUN T F L E X 6 P P D (F L E X S Y S 製)  
 5) : ビーズステックス H S O T 2 0 (日本油脂製)  
 6) : クリテックス H S O T 2 0 (アクリノール製)  
 7) : ノクセラー D Z - G (大内新興化学工業製)  
 8) : 表 I 脚注参照



上記表 I 及び表 II の結果から、平均粒径  $50\ \mu\text{m}$  以下の金属アセチルアセトナートを使用した接着性ゴム組成物では、従来の粒径  $100\ \mu\text{m}$  又は  $200\ \mu\text{m}$  を用いたものに比して、接着性を維持しつつ、破断強度が優れていることが分る。また、混合温度を  $140^\circ\text{C}$  以下とした場合には、それより高い混合温度とした場合に比して、一層破断強度の低下が抑制されていることが分る。

#### 産業上の利用可能性

本発明による接着用ゴム組成物は、スチールコード等の金属部材との接着性を維持しつつ、ゴムとしての破断物性に優れることから、タイヤのスチールコード被覆用ゴム組成物、トラックバス用タイヤのベルトコートゴムなどとして有効に利用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. ゴム成分100重量部及び平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナート0.1～3重量部を含んでなる接着用ゴム組成物。

2. 前記ゴム成分及び金属アセチルアセトナートを、その混合時における最高到達温度 $140^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で混合してなる請求項1に記載の接着用ゴム組成物。

3. 前記金属アセチルアセトナートがコバルト(II)アセチルアセトナートもしくはコバルト(III)アセチルアセトナート又はそれらの混合物である請求項1又は2に記載の接着用ゴム組成物。

4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の接着用ゴム組成物を使用したタイヤ。